



Concedido el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente publicación y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (11) 470712 (10) A1  
FECHA DE PRESENTACION  
12 JUN. 1978

20 DIC. 1977

**PATENTE DE INVENCION**

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
25416/77	17 Junio 1977	GRAN BRETAÑA
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	CO7F	
<b>(64) TITULO DE LA INVENCION</b>		
UN PROCESO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE ESTER FOSFATO		
<b>(71) SOLICITANTE (ES)</b>		
MONSANTO EUROPE S/A		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
B-1150 BRUXELLES (Belgica) Avenue de Tervuren, 270-272		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Luc Edouard Adrien Marcel Feyt		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
AGENCIA T.S. ANTONI PLAZA		

1 Esta invención se refiere a las composiciones de ester fosfato que son útiles como plastificantes retardadores de la llama para polímeros de cloruro de vinilo.

5 Los fosfatos alquil diaril, por ejemplo 2-etilxil difenil fosfato, se utilizan como plastificantes para los polímeros de cloruro de vinilo que van a ser utilizados en condiciones en las que se requieren en el polímero las propiedades de resistencia al fuego. Los alquil  
10 aril fosfatos comerciales normalmente contienen pequeñas cantidades, por ejemplo no más del 5% por peso del fosfato total, de dialkil aril fosfatos y triaril fosfatos. Para esta finalidad también se ha propuesto utilizar fosfato esteres conteniendo halógeno, pero los esteres conteniendo  
15 halógeno son generalmente más caros que los hidrocarbíl esteres, y su uso se considera indeseable por algunos debido a posibles efectos ambientales adversos.

Los triaril fosfatos, por ejemplo el trifenil fosfato, imparten propiedades retardadoras de la llama -  
20 mejoradas a los polímeros de cloruro de vinilo comparados con los alquil diaril fosfatos pero los últimos son plastificantes más efectivos a juzgar por las propiedades físicas de los polímeros de cloruro de vinilo que los contienen, especialmente por su flexibilidad a bajas tempe-  
25 raturas.

1            Además, el trifenil fosfato es un sólido cris-  
talino a temperaturas ordinarias, y su incorporación a -  
los polímeros de cloruro de vinilo requiere un procedi-  
miento diferente y generalmente más complicado que el -  
5            utilizado para los alquil diaril fosfatos líquidos.

          Se ha descubierto que determinadas mezclas de  
alquil difenil fosfatos y trifenil fosfato pueden prepa-  
rarse conteniendo suficiente trifenil fosfato para impar-  
tir propiedades retardadoras de la llama mejoradas a los  
10            polímeros de cloruro de vinilo plastificados con las mez-  
clas, mientras que no disminuyen de manera significativa  
las propiedades físicas y de proceso de los polímeros -  
plastificados de este modo en relación con los mismos po-  
límeros de cloruro de vinilo plastificados únicamente con  
15            diaril fosfatos.

          Una manera simple para realizar tales mezclas  
es disolver el trifenil fosfato en el alquil difenil fos-  
fato a una temperatura a la que el trifenil fosfato se -  
disuelva fácilmente, pero se ha descubierto que el trife-  
20            nil fosfato se cristaliza desde tales mezclas al almace-  
narlo a temperaturas de 0° C o inferiores. Las mezclas -  
preparadas de esta manera no son, por lo tanto, adecuadas  
como productos comerciales.

          La presente invención proporciona mezclas de -  
25            alquil difenil fosfatos que tienen buena estabilidad en el

1 almacenamiento a baja temperatura y un proceso para la -  
producción de tales mezclas.

Una composición ester fosfato de la invención  
es un líquido que comprende (i) un primer componente ester  
5 fosfato que contiene por lo menos un  $C_{6-12}$  alkil difenil  
fosfato ó una mezcla de por lo menos un  $C_{6-12}$  alkil dife-  
nil fosfato y por lo menos un  $di(C_{6-12}$  alkil) fenil fos-  
fato en cuya mezcla la cantidad de  $di(C_{6-12}$  alkil) fenil  
fosfato ó fosfatos no es más del 10 por ciento molar de  
10 ía mezcla, y (ii) trifenil fosfato, siendo la relación -  
por peso del primer componente ester fosfato al trifenil  
fosfato en la composición de 1,8:1 a 5,5:1, teniendo la -  
composición de ester fosfato una estabilidad de almacena-  
miento a baja temperatura tal que no se produce cristali-  
15 zación del trifenil fosfato durante el almacenamiento de  
la composición durante 10 días a  $-5^{\circ} C$ .

Este proceso de la invención es uno para la pro-  
ducción de una composición de ester fosfato líquido que  
comprende la reacción de un oxihalido fosforoso con un -  
20 exceso estequiométrico de un álcali metal fenato para for-  
mar una mezcla que contenga trifenil fosfato y álcali me-  
tal fenato, y reaccionando el álcali metal fenato en esa  
mezcla con un reactivo dihalidato que comprende por lo -  
menos un  $C_{6-12}$  alkil fosforodihalidato, estando selec-  
25 cionadas las proporciones de los reactivos de manera que

1 el ester fosfato líquido contenga en su composición (i)  
un primer componente ester fosfato compuesto por lo me-  
nos de un C<sub>6-12</sub> alkil difenil fosfato o una mezcla de -  
por lo menos un C<sub>6-12</sub> alkil difenil fosfato con por lo  
5 menos un di(C<sub>6-12</sub>alkil) fenil fosfato o fosfatos no es  
más del 10 por ciento molar de la mezcla y (ii) trifenil  
fosfato, siendo la relación por peso del primer componen  
te ester fosfato al trifenil fosfato de 1.8:1 a 5.5:1.

En composiciones preferidas, la relación por -  
10 peso del primer componente ester fosfato al trifenil fos  
fato está en la gama de 1.85:1 a 5:1. La proporción real  
en cualquier caso particular dependerá de un equilibrio  
entre la creciente cantidad de trifenil fosfato para me-  
jorar las propiedades de retardante de la llama de las -  
15 composiciones y la consecución de una estabilidad a baja  
temperatura, siendo esta última mejorada según la propor  
ción de trifenil fosfato disminuye. Las composiciones de  
la invención pueden, por ejemplo, tener relaciones de -  
peso del primer componente ester fosfato al trifenil fos  
20 fato dentro de la gama 2:1 a 2.5:1 ó dentro de la gama -  
3:1 a 5:1.

Las estabilidades de almacenamiento de las com  
posiciones de la invención son corrientemente mejores -  
mejores que el requisito mínimo de que no se produzca -  
25 cristalización del trifenil fosfato durante el almacena-

1 miento por 10 días a  $-5^{\circ}\text{C}$ . Por ejemplo, estabilidades  
de almacenamiento tales que no se produzca cristaliza-  
ción del trifenil fosfato durante su almacenamiento por  
10 días o más tiempo a temperaturas por debajo de  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  
5 por ejemplo 10 días a  $-10^{\circ}\text{C}$ , ó  $-13^{\circ}\text{C}$  ó 20 días a  $-20^{\circ}\text{C}$   
se observan a menudo.

El reactivo dialidato para utilización en el  
proceso de la invención puede prepararse por la reac-  
ción de  $\text{C}_{6-12}$  alkanol ó una mezcla de  $\text{C}_{6-12}$  alkanoles -  
10 con oxihalido fosforoso, utilizando 1 mol de alkanol por  
mol de oxihalido fosforoso, con eliminación del halido  
de hidrógeno engendrado por esta reacción.

En condiciones de tratamiento normales, una -  
pequeña cantidad de  $\text{di}(\text{C}_{6-12}$  alkil) fosforohalidato, no  
15 excediendo corrientemente de una décima en una base mo-  
lar de la cantidad del reactivo dihalidato se forma,

así como el  $\text{C}_{6-12}$ alkil fosforodihalidato que es  
el producto más importante. En la práctica es innecesario  
eliminar el  $\text{di}(\text{C}_{6-12}$  alkil) fosforohalidato, de for-  
20 ma que el ester fosfato líquido final contendrá normal-  
mente en su composición una cantidad de  $\text{di}(\text{C}_{6-12}$  alkil)  
fenil fosfato que corresponde a la cantidad de  $\text{di}(\text{C}_{6-12}$   
alkil) fosforohalidato en el reactivo dihalidato.

Los pasos del proceso tal como se han definido  
25 anteriormente parecen ser críticos para la producción de

1 un producto que tenga el grado requerido de estabilidad  
a baja temperatura. Por ejemplo, la formación concurrente  
del alquil difenil fosfato y el trifenil fosfato por la -  
reacción de una mezcla de oxihalido fosforoso y alquil fos-  
5 forodihalidato con un álcali metal fenato en las propor-  
ciones adecuadas proporciona un producto que es signifi-  
cativamente menos estable.

En una forma preferida de manipulación del pro-  
ceso, una cantidad de oxihalido fosforoso correspondiente  
10 a la cantidad requerida de trifenil fosfato se añade con  
agitación y se refrigera a una solución acuosa de álcali  
metal fenato conteniendo suficiente álcali metal fenato  
para reaccionar con el conjunto del oxihalido fosforoso y  
con el reactivo dihalidato que será añadido subsiguiente-  
15 mente. La reacción del oxihalido fosforoso con el álcali  
metal fenato es altamente exotérmica, y la temperatura -  
preferentemente se regula por debajo de 50°C, preferible-  
mente en la gama 15-30°C.

Quando se completa la adición del oxihalido fos-  
20 foroso, la adición del reactivo dihalidato a la mezcla de  
reacción comienza, nuevamente con agitación y refrigera-  
ción de la mezcla de reacción para mantener la temperatu-  
ra por debajo de unos preferentes 50°C, por ejemplo den-  
tro de la gama 15-30°C.

25 Se prefiere emplear un pequeño exceso, por ejem

1 plo del 2 al 10% más de la cantidad estequimétrica, del  
álkali metal fenato global. También es preferido utilizar  
una solución de álkali metal fenato que contenga tres -  
hidróxidos álkali metal, por ejemplo hasta el 20% de una  
5 base molar de la cantidad del álkali metal fenato.

Quando se completa la adición del reactivo di-  
halidato, la agitación debe continuarse durante un perío-  
do adicional para asegurar la terminación de la reacción.  
La mezcla de reacción se refrigera entonces preferible-  
10 mente a 5-15°C, preferiblemente después de la adición,  
si es necesario, de suficiente agua para retener en for-  
ma de solución el álkali metal halido formando durante el  
proceso, interrumpiéndose la agitación. Posteriormente a  
esto, la mezcla de reacción se separa en una capa acuosa  
15 que contiene álkali metal halido, y una capa orgánica que  
comprende la composición de ester fosfato. La capa orgá-  
nica se separa de la capa acuosa y puede purificarse por  
técnicas convencionales, incluso por ejemplo mediante el  
lavado con agua y vacuatratoamiento.

20 El oxihalido corrientemente empleado en la -  
práctica es oxicloruro fosforoso, pero el oxibromuro fos-  
foroso, por ejemplo, podría utilizarse, y el álkali metal  
fenato corriente es sodio fenato, pero podría utilizarse  
el potasio fenato.

25 En las composiciones de la invención, el grupo

1 alquil C<sub>6-12</sub> puede ser un grupo recto o de cadena ramifi-  
cada, por ejemplo un grupo n-hexil, n-octil, 2-etilhexil,  
n-decil ó n-dodecil, siendo los alcoholes correspondientes  
utilizados para preparar el reactivo dihalidato n-hexanol  
5 n-octanol, 2-etil-hexanol, n-decanol y n-dodecanol. Puede  
utilizarse una mezcla de alcoholes, resultando que el pri-  
mer componente ester fosfato contenga más de un C<sub>6-12</sub> al-  
kil difenil fosfato.

10 Una composición ester fosfato de la invención  
puede contener únicamente el primer componente ester fos-  
fato y el trifenil fosfato, pero menores cantidades de -  
otros ingredientes tal como disolventes, plastificantes  
compatibles y retardadores de la llama, pueden añadirse  
si se desea.

15 Las composiciones preferidas son aquellas que  
no contienen cantidades significativas de otros ingre-  
dientes, y en tales composiciones, las gamas de relaciones  
de peso a que se ha hecho referencia anteriormente inclu-  
yen composiciones que contienen del 65% al 75% por peso  
20 del primer componente ester fosfato, siendo el equilibrio  
(esto es del 35% al 25% por peso de la composición) tri-  
fenil fosfato, y composiciones que contengan desde el 75  
al 85%, por ejemplo el 80%, por peso del primer componen-  
te ester fosfato, siendo el equilibrio trifenil fosfato.

25 Son particularmente útiles las composiciones -

1 que contienen 68-72% por peso de 2-etilhexil difenil fosfato, 4-8% por peso de di(2-etil-hexil) fenil fosfato, -  
siendo el equilibrio trifenil fosfato.

5 Las composiciones ester fosfato de la presente invención pueden utilizarse como plastificantes retardadores de la llama para los polímeros de cloruro de vinilo de la misma manera y esencialmente en las mismas cantidades que los alkil difenil fosfatos utilizados hasta ahora. El término "polímero de cloruro de vinilo" incluye los  
10 homopolímeros y polímeros de cloruro de polivinilo obtenidos por la copolimerización del cloruro de vinilo con una cantidad menor de uno o más monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo, por ejemplo olefinas tales - como el etileno y propileno, éteres vinilo y alkil acrilatos y metacrilatos.  
15

#### EJEMPLO I

a) Preparación de alkil fosforodichloridato.

2-Etilhexanol (137 gramos) se añadió gradualmente a un reactor agitado y refrigerado que contenía 162 gramos de  
20 oxiclорuro fosforoso mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de reacción a 13-17°C. Para eliminar el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción, la presión en el reactor se redujo a 70 mbarias y la temperatura se elevó a 25°C. Estas condiciones se mantuvieron durante 60  
25 minutos y el 2-etilhexil fosforodichloridato se refrigeró

1 entonces a 15°C soltándose el vacío.

b) Preparación de una solución de fenato de sodio.

Una solución al 22% por peso de hidróxido de sodio se -  
preparó por dilución de 368 gramos de una solución de hi  
5 dróxido de sodio al 46% por peso con 402 gramos de agua.  
A esta solución se añadieron gradualmente 347 gramos de  
fenol, manteniendo la temperatura de la solución a 15-  
20°C.

c) Preparación de una composición de ester fosfato.

10 Oxicloruro fosforoso (78,3 gramos) se añadió gradualmen-  
te a la solución de fenato de sodio en una reacción agi-  
tada y refrigerada, ajustándose la velocidad de adición  
para mantener la temperatura de los reactivos a 20-25°C.  
Se añadió entonces el fosforodichloridato 2-etilhexil,  
15 manteniendo nuevamente la temperatura a 20-25°C, y la -  
agitación (sin refrigeración) se continuó durante 45 mi-  
nutos después de completada la adición del fosforodiclo-  
ridato. Entonces se añadió agua (300 gramos) y la agita-  
ción se continuó durante 15 minutos adicionales y durante  
20 la subsiguiente refrigeración a 15°C. Se detuvo entonces  
la agitación, y se dejó que la mezcla se sedimentara du-  
rante 60 minutos, formando dos capas, una superior acuosa  
y una capa inferior orgánica.

Se separaron las dos capas, y la capa orgánica  
25 se lavó dos veces a 90°C con un volumen igual de solución

1 de hidróxido de sodio al 2% por peso que contenía una -  
cantidad pequeña de un agente inhibidor, y otras cuatro  
veces más con un volumen igual de agua a una temperatura  
de 70-80°C. Después del lavado final el producto ester -  
5 fosfato se depuró por vapor de agua al vacío para elimi-  
nar cualquier material residual de baja temperatura de -  
ebullición, filtrándose entonces.

La composición de ester fosfato preparada como  
se ha descrito anteriormente contenía alrededor del 66%  
10 por peso de 2-etilhexil difenil fosfato, alrededor del 4%  
por peso de di(2-etilhexil) fenil fosfato y el 30% por -  
peso de trifenil fosfato. La composición no mostró signos  
de cristalización durante 6 semanas de almacenamiento a  
-13°C ó -20°C. En comparación, una composición que conte-  
15 nía las mismas proporciones de ingredientes ester fosfato  
pero preparada disolviendo trifenil fosfato en el otro -  
componente, mostró turbiedad después de una semana y un  
considerable depósito después de dos semanas a -13°C.

#### EJEMPLOS 2-4

20 Otras composiciones dentro del campo de aplicación de la  
invención se prepararon por el mismo procedimiento que se  
ha descrito en el Ejemplo 1, pero con cantidades diferen-  
tes de reactivos en las etapas b) y c). Las cantidades de  
reactivos, junto con las proporciones de 2-etilhexil dife-  
25 nil fosfato (EDP), di(2-etilhexil) fenil fosfato (DPP) y

1 trifenil fosfato (TPP) en los productos, se indican en la tabla siguiente

Número de ejemplo	Solución de NaOH al 46% (gramos)	Fenol (gramos)		
2	355	316		
3	306	288.6		
4	288	271.7		
Etapa c) POCl <sub>3</sub> (gramos)	Producto. Porcentaje por peso.		Alrededor de 80	
	EDP	DPP	TPP	
60	71-72	3-4	25	
45	76-77	3-4	20	
36	Alrededor de 80	3-4	16.7	

15 Nota en resumen la presente solicitud recaerá sobre las siguientes:

20

25

REIVINDICACIONES

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25

1ª.- Un proceso para la obtención de composiciones de ester fosfato, caracterizado porque, comprende (i) un primer componente ester fosfato compuesto por lo menos de un C<sub>6-12</sub> alquil difenil fosfato o una mezcla de por lo menos un C<sub>6-12</sub> alquil difenil fosfato y por lo menos un di(C<sub>6-12</sub> alquil) fenil fosfato, en cuya mezcla la cantidad del di(C<sub>6-12</sub> alquil) fenil fosfato o fosfatos no es más del 10 por ciento molar de la mezcla, y (ii) trifenil fosfato, siendo la relación por peso del primer componente ester fosfato al trifenil fosfato en la composición de 1.8:1 a 5.5:1, haciéndose reaccionar un oxihalido fosforoso con un exceso estequiométrico (relativo al oxihalido fosforoso) de un álkali metal fenato para formar una mezcla que contiene trifenil fosfato y álkali metal fenato, y el álkali metal fenato en esa mezcla, se hace reaccionar con un reactivo dihalidato que comprende por lo menos un C<sub>6-12</sub> alquil fosforodihalidato, estando seleccionadas las proporciones de los reactivos para proporcionar una composición ester fosfato líquida que contenga las proporciones requeridas del primer componente ester fosfato y trifenil fosfato.

2ª.- Un proceso para la obtención de composiciones de ester fosfato, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la adición de una cantidad de oxihali-

1 do fosforoso que corresponde a la cantidad requerida de  
trifenil fosfato, con agitación y refrigeración, a una -  
solución acuosa de álkali metal fenato que contiene sufi  
5 ciente álkali metal fenato para reaccionar con el conjun  
to del oxihalido fosforoso y con el reactivo dihalidato  
a añadir subsiguientemente, y que cuando se ha completado  
la adición del oxihalido fosforoso, se añade el reactivo  
dihalidato a la mezcla de reacción acuosa con agitación  
y refrigeración.

10 3ª.- Un proceso para la obtención de composi-  
ciones de ester fosfato, según la reivindicación 2ª, ca-  
racterizado porque la cantidad original de álkali metal  
fenato es desde el 2 al 10% más que la cantidad estequio-  
15 métrica relativa al oxihalido fosforoso y el reactivo -  
dihalidato juntos.

4ª.- Un proceso para la obtención de composi-  
ciones de ester fosfato, según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 2ª y 3ª, caracterizado porque la temperatura de  
reacción durante la reacción del oxihalido fosforoso con  
20 el álkali metal fenato y durante la reacción del reactivo  
dihalidato con el álkali metal fenato se mantiene dentro  
de la gama de 15-30°C.

5ª.- Un proceso para la obtención de composi-  
ciones de ester fosfato, según cualquiera de las reivin-  
25 dicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el oxihalido fos

1 foroso es oxiclورو fosforoso, el álkalí metal fenato  
es fenato de sodio, y el alkil fosforodihalidato es un  
alkil fosforodícloridato.

5 6ª.- UN PROCESO PARA LA OBTENCION DE COMPOSI-  
CIONES DE ESTER FOSFATO.

Según se describe en la presente memoria des-  
criptiva que consta de quince hojas escritas a máqui-  
na por una sola de sus caras

Madrid, 12 JUN. 1978

10 Francisco Javier Plaza  
P. P. J



15

20

25